

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Michael G. Hoffmann, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Group Art Unit: N/A

Filed: July 24, 2003

Examiner: Not Yet Assigned

For: 4-TRIFLUOROMETHYLPYRAZOLYL-
SUBSTITUTED PYRIDINES AND
PYRIMIDINES

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Express Mail Label No. EU 702905502 US Dated: 7/24/03

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Germany	102 34 875.8	July 25, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: July 24, 2003

Respectfully submitted,

By 

William E. McShane

Registration No.: 32,707

CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP

P. O. Box 2207

Wilmington, Delaware 19899-2207

(302) 658-9141

(302) 658-5614 (Fax)

Attorney for Applicant



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 34 875.8

Anmeldetag: 25. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Bayer CropScience GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: 4-Trifluormethylpyrazolyl substituierte Pyridine und
Pyrimidine

IPC: C 07 D, A 01 N

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 8. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Dzierzon

Beschreibung

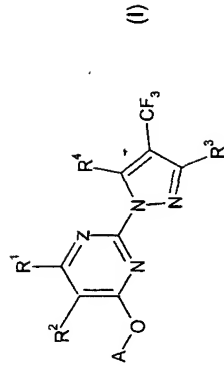
5 4-Trifluormethylpyrazolyl substituierte Pyridine und Pyrimidine

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Herbizide, insbesondere das der Herbizide aus der Gruppe der Heteroaryl-Pyrazole zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Nutzpflanzenkulturen.

Aus verschiedenen Schriften ist bereits bekannt, daß bestimmte durch Azol-Reste, wie Pyrazolyl, Imidazolyl und Triazolyl, substituierte Pyridine und Pyrimidine herbizide Eigenschaften besitzen. So sind aus WO 99/28301 Pyridine und Pyrimidine bekannt, die in 2-Position einen Azol-Rest und in 6-Position einen über ein Kohlenstoffatom gebundenen aromatischen oder heteroaromatischen Rest tragen. WO 98/40379 beschreibt Pyridine und Pyrimidine, die in 2-Position einen Azol-Rest und in 6-Position einen über ein Atom aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel gebundenen aromatischen oder heteroaromatischen Rest tragen. Der Azol-Rest in 2-Position kann durch verschiedene Reste substituiert sein. Dabei offenbart diese Schrift verschiedene Substituenten für den Pyrazolylrest, die sich stets in 3-Position befinden. EP-A 1 101 764 beschreibt herbizid wirksame Pyridine, die in 2-Position durch 3-Trifluormethyl-1-pyrazolyl substituiert sind.

Die aus diesen Schriften bekannten Verbindungen zeigen jedoch häufig eine nicht ausreichende herbizide Wirksamkeit. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von herbizid wirksamen Verbindungen mit – gegenüber den im dem Stand der Technik offenbarten Verbindungen – verbesserten herbiziden Eigenschaften.

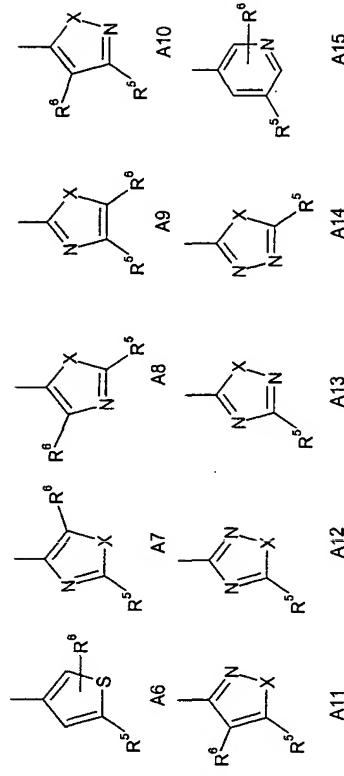
Es wurde nun gefunden, daß bestimmte durch 4-Trifluormethylpyrazolyl substituierte Pyridine und Pyrimidine als Herbizide besonders gut geeignet sind. Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I), deren N-Oxide und deren Salze,



worin die Reste und Indizes folgende Bedeutungen haben:

5 Z bedeutet N oder CR⁸,

A bedeutet einen Rest aus der Gruppe A6 bis A15:



10 R¹ und R² bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Isocyano, OH, COOR¹⁰, COR¹⁰, CH₂OH, CH₂SH, CH₂NH₂, NO₂, (C₁-C₄)-Alkyl, Halogen-(C₁-C₄)-alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkyl, (C₃-C₄)-Alkenyloxy, (C₃-C₄)-Alkinyloxy, (C₁-C₂)-Alkylthio-(C₁-C₂)-alkyl, S(O)_nR⁸, (C₁-C₂)-Alkylsulfonyl-(C₁-C₂)-alkyl, NH₂, (C₁-C₄)-Alkyl-NH, (C₁-C₃)-Alkyl-CO-NH, (C₁-C₄)-Alkyl-SO₂NH oder Di-(C₁-C₄)-Alkylamino;

R³ und R⁴ bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C₁-C₄)-Alkyl, Halogen-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy;

R^5 bedeutet Halogen, Cyano, (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, Halogen- (C_1-C_4) -alkylthio, (C_3-C_5) -Cycloalkyl, Halogen- (C_3-C_5) -Cycloalkyl, SF_5 , $S(O)_nR^8$, (C_2-C_4) -Alkenyl oder (C_2-C_4) -Alkynyl;

5 R^6 bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy oder $S(O)_nR^8$;

R^7 bedeutet Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl;

10 R^8 bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Amino, (C_1-C_4) -Alkylamino, (C_1-C_3) -Alkylcarbonylamino, (C_1-C_4) -Alkylsulfonylamino, Di- (C_1-C_4) -Alkylamino oder $S(O)_nR^8$;

R^9 bedeutet Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl oder Halogen- (C_1-C_4) -alkyl;

R^{10} bedeutet Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl;

X bedeutet Sauerstoff oder Schwefel;

20 n bedeutet 0, 1 oder 2.

In Formel (I) und allen nachfolgenden Formeln können Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylreste mit mehr als zwei beziehungsweise drei C-Atomen geradkettig oder verzweigt sein. Alkylreste bedeuten Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl. Alkenyl bedeutet demgemäß Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl sowie die verschiedenen Butenyl-Isomeren. Alkynyl bedeutet Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl sowie die verschiedenen Butinyl-Isomeren. Analog sind die Definitionen in ihren zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Alkenyloxy, Alkynyloxy und Alkylthio zu verstehen. So steht Alkynyloxy beispielsweise für $HC\equiv CCH_2O$, $CH_3C\equiv CCH_2O$ und

30 $CH_3C\equiv CCH_2CH_2O$.

Cycloalkyl bedeutet Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Im Falle einer zweifach substituierten Aminogruppe, wie Dialkylamino, können diese beiden Substituenten gleich oder verschieden sein.

5 Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Halogenalkyl bedeutet durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, z.B. CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CF_3CF_2 , CH_2FCHCl , CCl_3 , $CHCl_2$, CH_2CH_2Cl ; Halogenalkoxy ist z.B. OCF_3 , $OCHF_2$, OCH_2F , CF_3CF_2O , OCH_2CF_3 und OCH_2CH_2Cl ; entsprechendes gilt für andere durch Halogen substituierte Reste.

* Die Verbindungen der Formel (I) können je nach Art und Verknüpfung der Substituenten als Stereoisomere vorliegen. Liegt beispielsweise eine Doppelbindung vor, können Diastereomere auftreten. Sind beispielsweise ein oder mehrere asymmetrische C-Atome vorhanden, so können Enantiomere und Diastereomere auftreten. Stereoisomere lassen sich aus den bei der Herstellung anfallenden Gemischen nach üblichen Trennmethoden, z.B. durch chromatographische Trennverfahren, erhalten. Ebenso können Stereoisomere durch Einsatz stereoselektiver Reaktionen unter Verwendung optisch aktiver Ausgangs- und/oder Hilfsstoffe selektiv hergestellt werden. Die Erfindung betrifft auch alle Stereoisomeren und deren Gemische, die von der allgemeinen Formel (I) umfaßt, jedoch nicht spezifisch definiert sind.

Verbindungen der Formel (I) können grundsätzlich N-Oxide bilden. N-Oxide können gemäß dem Fachmann bekannten Methoden durch Umsetzung mit oxidierenden Reagenzien wie Persäuren, Wasserstoffperoxyd und Natriumperborat hergestellt werden. Solche Methoden sind beispielsweise in T.L. Gilchrist, Comprehensive Organic Synthesis, Volume 7, Seiten 748 bis 750, S.V. Ley, Ed., Pergamon Press beschrieben.

30

Verbindungen der Formel (I) können grundsätzlich Salze bilden durch Addition mit

- a) Säuren wie Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Oxalsäure, oder
- b) Basen wie Pyridin, Ammoniak, Triethylamin, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid.

5

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verbindungen umfassen, soweit im Folgenden nicht anders vermerkt, stets auch die N-Oxide und Salze.

- 10 Als vorteilhaft haben sich Verbindungen der Formel (I) herausgestellt, worin R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl bedeuten, und die anderen Substituenten und Indices jeweils die weiter oben genannten Bedeutungen haben.

- 15 Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

R^1 Wasserstoff, Halogen, Methoxy, Methyl oder Ethyl, und

R^2 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyano, Ethinyl, Vinyl oder

Formyl bedeuten, und die anderen Substituenten und Indices jeweils die weiter oben genannten Bedeutungen haben.

20

Bevorzugt sind auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R^3 und R^4 jeweils Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und die anderen Substituenten und Indices jeweils die weiter oben genannten Bedeutungen haben.

- 25 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R^8 für Wasserstoff, Halogen oder (C_1-C_4) -Alkyl steht, und die anderen Substituenten und Indices jeweils die weiter oben genannten Bedeutungen haben.

- Ebenfalls besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin
- 30 R^5 Halogen, Cyano, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy oder Halogen- (C_1-C_4) -alkylthio bedeutet, und die anderen Substituenten und Indices jeweils die weiter oben genannten Bedeutungen haben.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R^6 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und die anderen Substituenten und Indices jeweils die weiter oben genannten Bedeutungen haben.

5

In allen nachfolgend genannten Formeln haben die Substituenten und Symbole, sofern nicht anders definiert, dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) beschrieben.

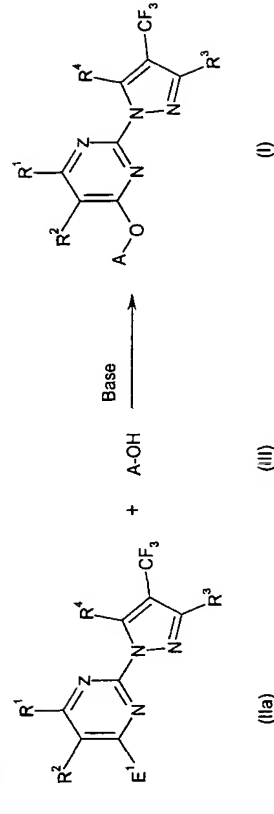
Erfindungsgemäße Verbindungen können beispielsweise nach den in den folgenden Schemata angegebenen Reaktionswegen hergestellt werden:

10

Nach Schema 1 werden Verbindungen der Formel (IIa), in der E^1 für eine Fluchtgruppe wie Halogen, Methylsulfonyl oder Tosyl steht, unter Basenkatalyse mit einer Verbindung der Formel (III) umgesetzt. Solche Reaktionen sind dem Fachmann bekannt.

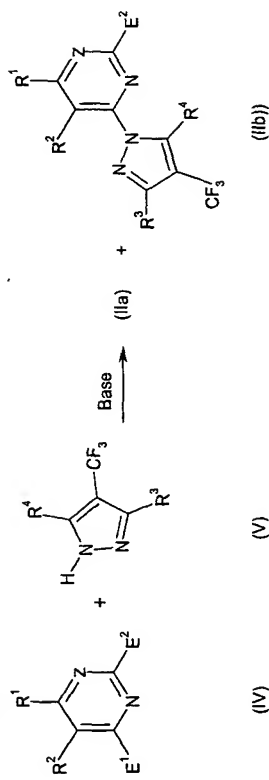
15

Schema 1:



- 20 Verbindungen der Formel (IIa), in der E^1 für Halogen steht, können beispielsweise nach Schema 2 unter Basenkatalyse aus einer Verbindung der Formel (IV), in der E^2 ebenfalls für eine Fluchtgruppe steht, mit einem Pyrazol der Formel (V) hergestellt werden. Dabei können die Regioisomere (IIa) und (IIb) entstehen, die beispielsweise durch chromatographische Aufarbeitung getrennt werden können. Solche Reaktionen sind dem Fachmann bekannt.
- 25

Schema 2:



Verbindungen der Formel (IIa-2), in der E¹ für Methylsulfonyl steht, können

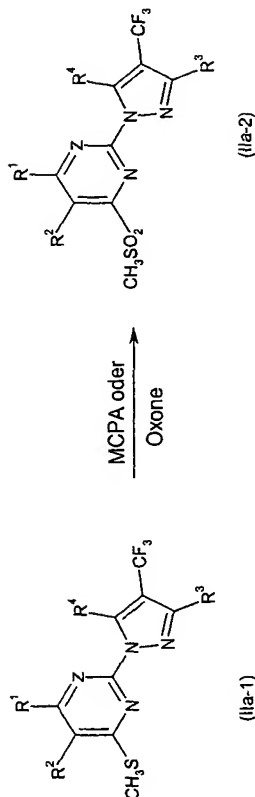
beispielsweise nach Schema 3 durch Oxidation mit m-Chlorperbenzoesäure

(MCPA) oder Oxone[®] aus einer Verbindung der Formel (IIa-1) hergestellt werden.

Solche Reaktionen sind dem Fachmann beispielsweise aus J. March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley, New York, 1992, 4th Ed., Seiten 1201 bis 1203 bekannt.

10

Schema 3:



Verbindungen der Formel (IIa-1) können beispielsweise nach Schema 4 durch

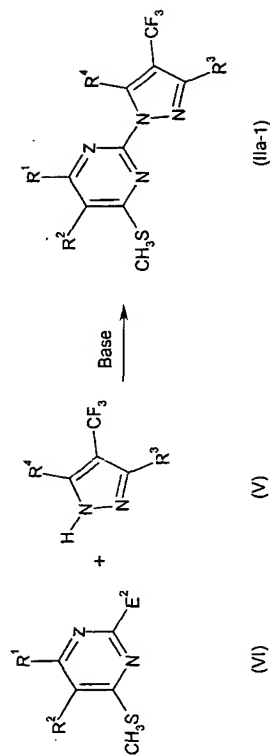
basenkatalysierte Umsetzung einer Verbindung der Formel (VI) mit dem Pyrazol (V)

hergestellt werden. Als Basen eignen sich die Carbonate von Kalium und Natrium,

die Hydroxide von Kalium und Natrium sowie Natriumhydrid. Solche Reaktionen sind dem Fachmann bekannt.

15

Schema 4:



Verbindungen der Formel (VI) können beispielsweise aus Verbindungen der Formel (IV), in der E¹ und E² jeweils für Halogen stehen, durch Umsetzung mit einem

5 Natrium- oder Kaliumsalz von Methylmercaptan in Tetrahydrofuran oder Dioxan hergestellt werden. Solche Reaktionen sind dem Fachmann bekannt.

Verbindungen der Formel (IV), in der E¹ und E² jeweils für Halogen stehen, sind entweder kommerziell erhältlich oder können gemäß dem Fachmann bekannten

10 Methoden hergestellt werden. Solche dem Fachmann bekannten Methoden werden beispielsweise beschrieben in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Katritzky, A.R., Ed., Academic Press, New York, 1993, Volume 58, Seiten 301 bis 305; *Heterocyclic Compounds*, Elderfield, R.C., Ed., John Wiley, New York, 1957, Volume 6, Seiten 265 bis 270.

15

Pyrazole der Formel (V) können gemäß dem Fachmann bekannten Methoden

hergestellt werden. Die Darstellung von 4-Trifluormethylpyrazol ist beispielsweise in

THL, 37, 11, 1996 Seite 1829-1832 beschrieben.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyle Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es in der Regel unerheblich, ob die

25 Substanzen im Vorsaats-, Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht

werden. Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll. Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria sowie Cyperusarten aus der annuellen Gruppe und auf Seiten der perennierenden Spezies Agropyron, Cynodon, Imperata sowie Sorghum und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt. Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z.B. Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Sida, Matricaria und Abutilon auf der annuellen Seite sowie Convolvulus, Cirsium, Rumex und Artemisia bei den perennierenden Unkräutern. Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Schadpflanzen wie z.B. Echinochloa, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus und Cyperus werden von den erfindungsgemäßen Wirkstoffen ebenfalls hervorragend bekämpft. Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab. Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird. Insbesondere zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hervorragende Wirkung gegen Amaranthus retroflexus, Avena sp., Echinochloa sp., Cyperus serotinus, Lolium multiflorum, Setaria viridis, Sagittaria pygmaea, Scirpus juncoideus, Sinapis sp. und Stellaria media.

Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Baumwolle und Soja nur unwesentlich oder gar nicht

geschädigt. Insbesondere weisen sie eine ausgezeichnete Verträglichkeit in Weizen, Mais, Reis und Sojabohne auf. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzen oder in Zierpflanzungen.

Aufgrund ihrer herbiziden Eigenschaften können die Wirkstoffe auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutzpflanzen, z. B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten. Vorzugsweise können die Verbindungen der Formel (I) als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe

gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z. B. EP-A-0221044, EP-A-0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z. B. WO 92/11376, WO 92/14827,

5 WO 91/19806),

transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbizide vom Typ Glufosinate (vgl. z. B. EP-A-0242236, EP-A-242246) oder Glyphosate (WO 92/00377) oder der Sulfonylharnstoffe (EP-A-0257993, US-A-5013659) resistent sind,

transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle, mit der Fähigkeit *Bacillus thuringiensis*-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0142924, EP-A-0193259).

transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/13972).

15

Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z.B. Sambrook et al., 1989, *Molecular Cloning*, A Laboratory Manual, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

20

Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten Standardverfahren können z. B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden.

30

Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

5

Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, als auch DNA-Moleküle, die nur Teile der codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierenden Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

10

15

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z. B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnwald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

20

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

25

So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder

30

Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schäd-
pflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen. Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Herbizide zur Bekämpfung von Schädlingen in transgenen Kulturpflanzen.

Darüberhinaus weisen die erfindungsgemäßen Substanzen hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikation und Wuchsstoffausschüttung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Form von Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, versprühbaren Lösungen, Stäubemitteln oder Granulaten in den üblichen Zubereitungen angewendet werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch herbizide Mittel, die Verbindungen der Formel (I) enthalten. Die Verbindungen der Formel (I) können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (SP), wasserlösliche Pulver (WP),

wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapsel-suspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispersierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse. Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiemittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxyethylierte Fettsäuren, polyoxyethylierte Fettsäure, Fettsäurepolyglykolethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, ligninsulfonsaures Natrium, dibutylphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoethylthiurinsäures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe beispielsweise in üblichen Apparaturen wie

Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen fein gemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem

organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können z.B. verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäure-ester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxethylensorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmöhlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmöhlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand,

Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln – granuliert werden.

Wasserdispersierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprüthgranulaten siehe z.B.

Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff, "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C.

Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%,

insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I). In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff,

vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei

wasserdispersierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierungsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

5

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, sowie mit Safenem, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

10

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in Mischungsformulierungen oder im Tank-Mix sind beispielsweise bekannte Wirkstoffe einsetzbar, wie sie z.B. in Weed Research 26, 441-445 (1986) oder "The Pesticide Manual", 11th edition, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry,

15

1997 und dort zitierter Literatur beschrieben sind. Als bekannte Herbizide, die mit den Verbindungen der Formel (I) kombiniert werden können, sind z.B. folgende Wirkstoffe zu nennen (Anmerkung: Die Verbindungen sind entweder mit dem "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet):

20

acetochlor; acifluorfen; adonifen; AKH 7088, d.h. [1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethyliden]-amino]-oxy]-essigsäure und -essigsäuremethylester; alachlor; alloxymid; ametryn; amidosulfuron; amitrol; AMS, d.h. Ammoniumsulfamat; anilofos; asulam; atrazin; azimsulfurone (DPX-A8947);

25

aziprotryn; barban; BAS 516 H, d.h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on; benazolin; benfluralin; benfuresate; bensulfuron-methyl; bensulid; bentazone; benzofenap; benzoifluor; benzoilprop-ethyl; benzthiazuron; bialaphos; bifenox; bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinone; butachlor; butamifos; butenachlor; buthidazole; butralin; butylate; cafenstrole (CH-900); carbetamide; cafentrazone (ICI-A0051); CDAA, d.h. 2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d.h. Diethyldithiocarbaminsäure-2-chlorallylester; chlormethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl; chlormesulon (ICI-A0051);

30

chlorbromurolin; chlorbutafum; chlorfenac; chlorfluorecol-methyl; chloridazon; chlorimuron ethyl; chlormitrofen; chlorotoluron; chloroxuron; chlorpropham; chloresulfuron; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; cinmethylin; cinosulfuron; clethodim; clodinafop und dessen Esterderivate (z.B. clodinafop-propargyl); clomazone;

5

clomeprop; cloproxydim; clocyralid; cumyluron (JC 940); cyanazine; cycloate; cyclosulfamuron (AC 104); cycloxydim; cycluron; cyhalofop und dessen Esterderivate (z.B. Butylester, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; daimuron; 2,4-DB; dalapon; desmedipham; desmetryn; di-allate; dicamba; dichlobenil;

10

difenzoquat; diflufenican; dimeturon; dimethachlor; dimethametryn; dimethenamid (SAN-582H); dimethazone, clomazon; dimethipin; dimetrasulfuron, dinitramine; dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat; dithiopyr; diuron; DNOC; eglinafop-ethyl; EL 77, d.h. 5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamid; endothal; EPTC; esprocarb; ethalfluralin; ethametsulfuron-methyl;

15

ethidimuron; ethiozin; ethofumesate; F5231, d.h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-(3-fluorpropyl)-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid; ethoxyfen und dessen Ester (z.B. Ethylester, HN-252); etobenzamid (HW 52); fenoprop; fenoxan, fenoxaprop und fenoxaprop-P sowie deren Ester, z.B. fenoxaprop-P-ethyl und fenoxaprop-ethyl; fenoxymid; fenuron; flamprop-methyl; flazasulfuron; flazifop und flazifop-P und deren Ester, z.B. flazifop-butyl und flazifop-P-butyl;

20

fluchloralin; flumetsulam; flumeturon; flumiclorac und dessen Ester (z.B. Pentylester, S-23031); flumioxazin (S-482); flumipropyln; flupoxam (KNW-739); flurodifen;

25

fluroglycofen-ethyl; flupropacil (UBIC-4243); fluridone; flurochloridone; fluroxypry; flurtamone; fomesafen; fosamine; furyloxyfen; glufosinate; glyphosate; halosafen; halbsulfuron und dessen Ester (z.B. Methylester, NC-319); haloxyfop und dessen Ester; haloxyfop-P (= R-haloxyfop) und dessen Ester; hexazinone; imazapyr;

imazamethabenz-methyl; imazaquin und Salze wie das Ammoniumsalz; ioxynil;

imazethamethapyr; imazethapyr; imazosulfuron; isocarbamid; isopropalin;

isoproturon; isouron; isoxaben; isoxapyrifop; karbutillate; lactofen; lenacil; linuron;

30

MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; metamitron; metazachlor; metham; methabenzthiazuron; methazole; methoxyphenone; methylmymron; metabenzuron, methobenzuron; metabromuron; metolachlor; metosulam (XRD 511); meloxuron;

- metribuzin; metsulfuron-methyl; MH; molinate; monalide; monolinuron; monuron; monocarbamide dihydrogensulfate; MT 128, d.h. 6-Chlor-N-(3-chlor-2-propenyl)-5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin; MT 5950, d.h. N-[3-Chlor-4-(1-methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid; naproanilide; napropamide; naptalam; NC 310, d.h. 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzoyloxy-pyrazol; neburon; nicosulfuron; nipyraclophen; nitralin; nitrofen; nitrofluoren; norflurazon; orbencarb; oryzalin; oxadiargyl (RP-020630); oxadiazon; oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; perfluidone; phenisopham; phenmedipham; picloram; piperophos; piributicarb; pirifenop-butyl; pretilachlor; primisulfuron-methyl; procyzazine; prodiamine; profluralin; proglinazine-ethyl; prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop und dessen Ester; propazine; propham; propisochlor; propyzamide; prosulfalin; prosulfocarb; prosulfuron (CGA-152005); prynachlor; pyrazolinate; pyrazon; pyrazosulfuron-ethyl; pyrazoxyfen; pyridate; pyriothiobac (KIH-2031); pyroxofop und dessen Ester (z.B. Propargylester); quindorac; quinmerac; quinofof und dessen Esterderivate, quizalofop und quizalofop-P und deren Esterderivate z.B. quizalofop-ethyl; quizalofop-P-terfuryl und -ethyl; reniduron; rimsulfuron (DPX-E 9636); S 275, d.h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol; sebumeton; sethoxydim; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, d.h. 2-[7-[2-Chlor-4-(trifluor-methyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansäure und -methylester; sulfentrazon (FMC-97285, F-6285); sulfazuron; sulfometuron-methyl; sulfosate (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebuthiuron; terbacil; terbucarb; terbuchlor; terbumeton; terbuthylazine; terbutryn; TFH 450, d.h. N,N-Diethyl-3-[(2-ethyl-6-methylphenyl)-sulfonyl]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamid; thenylchlor (NSK-850); thiazafluron; thiazopyr (Mon-13200); thidiazimin (SN-24085); thiobencarb; thifensulfuron-methyl; tiocarbazi; tralkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triazofenamide; tribenuron-methyl; triclopyr; tridiphane; trietazine; trifluralin; triflursulfuron und Ester (z.B. Methyl ester, DPX-66037); trimeturon; tsitodef; vernolate; WL 110547, d.h. 5-Phenoxy-1-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-1H-tetrazol; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIH-9201; ET-751; KIH-6127 und KIH-2023.

- Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen in üblicher Weise verdünnt z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Verbindungen der Formel (I). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 1,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 750 g/ha.
- Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.
- A. Chemische Beispiele
- 15 Herstellung von 5-Methyl-2-(4-trifluormethyl-1H-1-pyrazolyl)-4-(5-trifluormethyl-3-thienyloxy)pyrimidin:
Eine Mischung aus 0.8g (2.6 mmol) 5-Methyl-4-methylsulfonyl-2-(4-trifluormethyl-1H-1-pyrazolyl)pyrimidin, 0.44g (2.6 mmol) 3-Hydroxy-5-trifluormethylthiophen und 0.72g (5.2 mmol) K₂CO₃ in 10 ml DMF wird 6 h bei 60°C und dann 48 h bei RT gerührt. Danach wird auf 20 ml Wasser gegossen und vielmals mit jeweils 15 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und eingeengt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel mit Laufmittel Heptan/Essigester (3:7) ergibt 0.5g 5-Methyl-2-(4-trifluormethyl-1H-1-pyrazolyl)-4-(5-trifluormethyl-3-thienyloxy)pyrimidin als farblose Kristalle.
- 25 ¹H-NMR: δ [CDCl₃] 2.35 (s, 3H), 7.47 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 8.55 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 9.94 (s, 1H).
- Herstellung von 5-Methoxy-2-(4-trifluormethyl-1H-1-pyrazolyl)-4-(5-trifluormethyl-3-thienyloxy)pyrimidin:
Eine Mischung aus 0.4g (1.24 mmol) 5-Methoxy-4-methylsulfonyl-2-(4-trifluormethyl-1H-1-pyrazolyl)pyrimidin, 0.27g (1.60 mmol) 3-Hydroxy-5-trifluormethylthiophen und 0.34g (2.47 mmol) K₂CO₃ in 10 ml DMF wird 6 h bei 60°C und dann 48 h bei RT

gerührt. Danach wird auf 20 ml Wasser gegossen und viermal mit jeweils 15 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel mit Laufmittel Heptan/Essigester (3:7) ergibt 0.3g 5-Methoxy-2-(4-trifluormethyl-1H-1-pyrazolyl)-4-(5-trifluormethyl-3-thienyloxy)pyrimidin als farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$: δ [CDCl_3] 4.06 (s, 3H), 7.49 (s, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.26 (s, 1H)

Herstellung von 2-Fluor-6-(2-trifluormethyl-4-thienyloxy)pyridin:

1.00g 2,6-Difluorpyridin werden unter Stickstoff in 10 ml DMF vorgelegt und bei RT mit 1.44g K_2CO_3 versetzt. Man setzt 1.61g 4-Hydroxy-2-trifluormethylthiophen zu und erwärmt 4 h auf 80°C , kühlt auf RT ab und gießt auf Wasser. Nach jeweils zweimaliger Extraktion mit Heptan/Essigester (1:1) und Essigester wird mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel mit Laufmittel Heptan/Essigester (3:7) ergibt 1.7g 2-Fluor-6-(2-trifluormethyl-4-thienyloxy)pyridin als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$: δ [CDCl_3] 6.64 (dd, 1H), 6.64 (dd, 1H), 6.80 (dd, 1H), 7.30 (d, 1H), 7.78 (m, 1H)

Herstellung von 2-(4-Trifluormethylpyrazol-1-yl)-6-(2-trifluormethyl-4-thienyloxy)pyridin:

0.114g 4-Trifluormethylpyrazol werden unter Stickstoff in 5 ml Dimethylacetamid vorgelegt und bei 0°C mit 0.028g NaH versetzt. Man läßt innerhalb von 30 min auf RT kommen und setzt dann 0.2 g 2-Fluor-6-(2-trifluormethyl-4-thienyloxy)pyridin zu und erwärmt für 9 h auf 80°C , kühlt auf RT ab und gießt auf Wasser. Nach dreimaliger Extraktion mit Essigester wird mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Chromatographische Reinigung an Kieselgel mit Laufmittel Heptan/Essigester (3:7) ergibt 0.043g 2-(4-Trifluormethylpyrazol-1-yl)-6-(2-trifluormethyl-4-thienyloxy)pyridin als farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$: δ [CDCl_3] 6.90 (dd, 1H), 7.28 (dd, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.77 (d, 1H), 7.88 (m, 2H), 8.46 (s, 1H).

Die in nachfolgenden Tabellen aufgeführten Beispiele wurden analog oben genannten Methoden hergestellt beziehungsweise sind analog den oben genannten Methoden erhältlich.

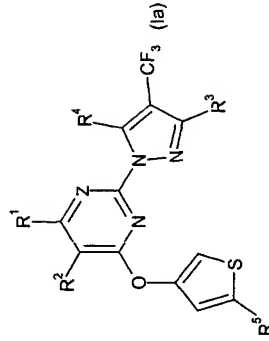
5

Die hier verwendeten Abkürzungen bedeuten:

Et = Ethyl OEt = Ethoxy Me = Methyl
OMe = Methoxy EE = Ethylacetat Fp. = Festpunkt
 R_t = Retentionswert i-Pr = iso-Propyl n-Pr = n-Propyl

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:

A = A6 R^6 = H



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Z	Physikal. Daten
1.1	H	H	H	H	Cl	N	
1.2	H	H	Me	Me	F	N	
1.3	H	H	H	Me	CN	N	
1.4	H	H	H	H	CF ₃	CH	$^1\text{H-NMR}$: δ [CDCl_3] 6.90 (dd, 1H), 7.28 (dd, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.77 (d, 1H), 7.88 (m, 2H), 8.46 (s, 1H).
1.5	H	H	Me	H	OCF ₃	CMe	
1.6	H	H	Me	Me	Br	CCl	

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Z	Physikal. Daten
1.7	H	H	H	Me	OCF ₃	CF	
1.8	H	Me	H	H	CF ₃	N	Fp. 94-96°C
1.9	H	Me	H	H	OCF ₂ H	N	
1.10	H	Me	H	Me	CN	N	
1.11	H	Me	H	H	Br	CH	
1.12	H	Me	Me	Me	OCF ₃	CMe	
1.13	H	Me	H	Me	CF ₃	CCl	
1.14	H	Me	Me	H	OCF ₂ H	CF	
1.15	H	Et	H	H	CF ₃	N	
1.16	H	Et	H	H	OCF ₂ H	N	
1.17	H	Et	H	Me	CN	N	
1.18	H	Et	H	H	Br	CH	
1.19	H	Et	Me	Me	OCF ₃	CMe	
1.20	H	Et	H	Me	CF ₃	CCl	
1.21	H	Et	Me	H	OCF ₂ H	CF	
1.22	H	OMe	H	H	CF ₃	N	Fp. 109-111°C
1.23	H	OMe	H	Me	CN	N	
1.24	H	OMe	H	Me	CF ₃	N	
1.25	H	OMe	H	H	CF ₃	CH	
1.26	H	OMe	H	Me	CF ₃	CMe	
1.27	H	OEt	H	H	CF ₃	N	
1.28	H	OEt	H	Me	CF ₃	N	
1.29	H	OEt	H	Me	CF ₃	N	
1.30	H	OEt	Me	Me	CF ₃	CH	
1.31	H	OEt	H	Me	CH ₂ CF ₃	CMe	
1.32	H	CN	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.33	H	CN	H	Me	CF ₃	N	
1.34	H	CN	Me	H	CF ₃	CH	
1.35	H	CN	H	H	CF ₃	CMe	
1.36	H	CHO	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.37	H	CHO	H	Me	CF ₃	CH	
1.38	H	CHO	Me	H	CF ₃	N	

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Z	Physikal. Daten
1.39	H	CHO	Me	Me	CF ₃	CMe	
1.40	H	Vinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.41	H	Vinyl	H	Me	CF ₃	CH	
1.42	H	Vinyl	Me	H	CF ₃	N	
1.43	H	Vinyl	Me	Me	CF ₃	CMe	
1.44	H	Ethynyl	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.45	H	Ethynyl	H	Me	CF ₃	CH	
1.46	H	Ethynyl	Me	H	CF ₃	N	
1.47	H	Ethynyl	Me	Me	CF ₃	CMe	
1.48	Me	H	H	H	Cl	N	
1.49	Me	H	Me	Me	F	N	
1.50	Me	H	H	Me	CN	N	
1.51	Me	H	H	H	SCF ₃	CH	
1.52	Me	H	Me	H	OCF ₃	CMe	
1.53	Me	H	Me	Me	Br	CCl	
1.54	Me	H	H	Me	OCF ₃	CF	
1.55	Me	Me	H	H	CF ₃	N	
1.56	Me	Me	H	H	OCF ₂ H	N	
1.57	Me	Me	H	Me	CN	N	
1.58	Me	Me	Me	Me	Br	CH	
1.59	Me	Me	Me	Me	OCF ₃	CMe	
1.60	Me	Me	H	Me	CF ₃	CCl	
1.61	Me	Me	Me	H	OCF ₂ H	CF	
1.62	Me	Et	H	H	CF ₃	N	
1.63	Me	Et	H	H	OCF ₂ H	N	
1.64	Me	Et	H	Me	CN	N	
1.65	Me	Et	Me	Me	Br	CH	
1.66	Me	Et	Me	Me	OCF ₃	CMe	
1.67	Me	Et	H	Me	CF ₃	CCl	
1.68	Me	Et	Me	H	OCF ₂ H	CF	
1.69	Me	OMe	H	H	CF ₃	N	
1.70	Me	OMe	H	Me	CN	N	

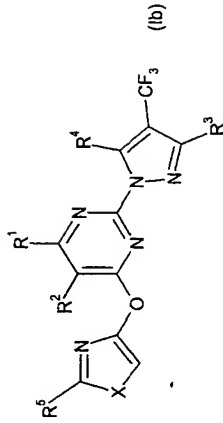
Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Z	Physikal. Daten
1.71	Me	OMe	H	Me	CF ₃	N	
1.72	Me	OMe	Me	Me	CF ₃	CH	
1.73	Me	OMe	H	Me	CF ₃	CMe	
1.74	Me	OEt	H	H	CF ₃	N	
1.75	Me	OEt	H	Me	CF ₃	N	
1.76	Me	OEt	H	Me	CF ₃	N	
1.77	Me	OEt	Me	Me	CF ₃	CH	
1.78	Me	OEt	H	Me	CH ₂ CF ₃	CMe	
1.79	Me	CN	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.80	Me	CN	H	Me	CF ₃	N	
1.81	Me	CN	Me	H	CF ₃	CH	
1.82	Me	CN	Me	Me	CF ₃	CMe	
1.83	Me	CHO	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.84	Me	CHO	H	Me	CF ₃	CH	
1.85	Me	CHO	Me	H	CF ₃	N	
1.86	Me	CHO	Me	Me	CF ₃	CMe	
1.87	Me	Vinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.88	Me	Vinyl	H	Me	CF ₃	CH	
1.89	Me	Vinyl	Me	H	CF ₃	N	
1.90	Me	Vinyl	Me	Me	CF ₃	CMe	
1.91	Me	Ethinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.92	Me	Ethinyl	H	Me	CF ₃	CH	
1.93	Me	Ethinyl	Me	H	CF ₃	N	
1.94	Me	Ethinyl	Me	Me	CF ₃	CMe	
1.95	Et	H	H	H	Cl	N	
1.96	Et	H	Me	Me	F	N	
1.97	Et	H	H	Me	CN	N	
1.98	Et	H	H	H	SCF ₃	CH	
1.99	Et	H	Me	H	OCF ₃	CMe	
1.100	Et	H	Me	Me	Br	CCl	
1.101	Et	H	H	Me	OCF ₃	CF	
1.102	Et	Me	H	H	CF ₃	N	

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Z	Physikal. Daten
1.103	Et	Me	H	H	OCF ₂ H	N	
1.104	Et	Me	H	Me	CN	N	
1.105	Et	Me	Me	Me	Br	CH	
1.106	Et	Me	Me	Me	OCF ₃	CMe	
1.107	Et	Me	H	Me	CF ₃	CCl	
1.108	Et	Me	Me	H	OCF ₂ H	CF	
1.109	Et	Et	H	H	CF ₃	N	
1.110	Et	Et	H	H	OCF ₂ H	N	
1.111	Et	Et	H	Me	CN	N	
1.112	Et	Et	Me	Me	Br	CH	
1.113	Et	Et	Me	Me	OCF ₃	CMe	
1.114	Et	Et	H	Me	CF ₃	CCl	
1.115	Et	Et	Me	H	OCF ₂ H	CF	
1.116	Et	OMe	H	H	CF ₃	N	
1.117	Et	OMe	H	Me	CN	N	
1.118	Et	OMe	H	Me	CF ₃	N	
1.119	Et	OMe	Me	Me	CF ₃	CH	
1.120	Et	OMe	H	Me	CF ₃	CMe	
1.121	Et	OEt	H	H	CF ₃	N	
1.122	Et	OEt	H	Me	CF ₃	N	
1.123	Et	OEt	H	Me	CF ₃	N	
1.124	Et	OEt	Me	Me	CF ₃	CH	
1.125	Et	OEt	H	Me	CH ₂ CF ₃	CMe	
1.126	Et	CN	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.127	Et	CN	H	Me	CF ₃	N	
1.128	Et	CN	Me	H	CF ₃	CH	
1.129	Et	CN	Me	Me	CF ₃	CMe	
1.130	Et	CHO	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.131	Et	CHO	H	Me	CF ₃	CH	
1.132	Et	CHO	Me	H	CF ₃	N	
1.133	Et	CHO	Me	Me	CF ₃	CMe	
1.134	Et	Vinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	N	

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Z	Physikal. Dat n
1.135	Et	Vinyl	H	Me	CF ₃	CH	
1.136	Et	Vinyl	Me	H	CF ₃	N	
1.137	Et	Vinyl	Me	Me	CF ₃	CMe	
1.138	Et	Ethinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.139	Et	Ethinyl	H	Me	CF ₃	CH	
1.140	Et	Ethinyl	Me	H	CF ₃	N	
1.141	Et	Ethinyl	Me	Me	CF ₃	CMe	
1.142	F	H	H	H	Cl	N	
1.143	Cl	H	Me	Me	F	N	
1.144	Br	H	H	Me	CN	N	
1.145	F	H	H	H	SCF ₃	CH	
1.146	Cl	H	Me	H	OCF ₃	CMe	
1.147	F	H	Me	Me	Br	CCl	
1.148	Cl	H	H	Me	OCF ₃	CF	
1.149	F	Me	H	H	CF ₃	N	
1.150	Cl	Me	H	H	OCF ₂ H	N	
1.151	Br	Me	H	Me	CN	N	
1.152	F	Me	Me	Me	Br	CH	
1.153	Cl	Me	Me	Me	OCF ₃	CMe	
1.154	Br	Me	H	Me	CF ₃	CCl	
1.155	Br	Me	Me	H	OCF ₂ H	CF	
1.156	F	Et	H	H	CF ₃	N	
1.157	Cl	Et	H	H	OCF ₂ H	N	
1.158	F	Et	H	Me	CN	N	
1.159	Cl	Et	Me	Me	Br	CH	
1.160	F	Et	Me	Me	OCF ₃	CMe	
1.161	Cl	Et	H	Me	CF ₃	CCl	
1.162	F	Et	Me	H	OCF ₂ H	CF	
1.163	Cl	OMe	H	H	CF ₃	N	
1.164	F	OMe	H	Me	CN	N	
1.165	Cl	OMe	H	Me	CF ₃	N	
1.166	Br	OMe	Me	Me	CF ₃	CH	

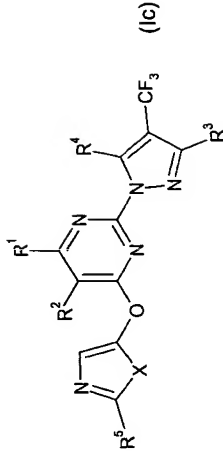
Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Z	Physikal. Daten
1.167	F	OMe	H	Me	CF ₃	CMe	
1.168	Cl	OEt	H	H	CF ₃	N	
1.169	F	OEt	H	Me	CF ₃	N	
1.170	Cl	OEt	H	Me	CF ₃	N	
1.171	F	OEt	Me	Me	CF ₃	CH	
1.172	Cl	OEt	H	Me	CH ₂ CF ₃	CMe	
1.173	F	CN	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.174	Cl	CN	H	Me	CF ₃	N	
1.175	F	CN	Me	H	CF ₃	CH	
1.176	Cl	CN	Me	Me	CF ₃	CMe	
1.177	F	CHO	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.178	Cl	CHO	H	Me	CF ₃	CH	
1.179	Br	CHO	Me	H	CF ₃	N	
1.180	F	CHO	Me	Me	CF ₃	CMe	
1.181	Cl	Vinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.182	Br	Vinyl	H	Me	CF ₃	CH	
1.183	F	Vinyl	Me	H	CF ₃	N	
1.184	Cl	Vinyl	Me	Me	CF ₃	CMe	
1.185	Br	Ethinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	N	
1.186	F	Ethinyl	H	Me	CF ₃	CH	
1.187	Cl	Ethinyl	Me	H	CF ₃	N	
1.188	Br	Ethinyl	Me	Me	CF ₃	CMe	

Tabelle 2: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Z	Physikal. Daten
2.1	Cl	Me	H	H	CH ₂ CF ₃	O	N	
2.2	Cl	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	O	N	
2.3	F	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	S	CH	
2.4	H	Me	Me	H	CF ₃	O	CCl	
2.5	H	Et	Me	H	SMe	O	CMe	
2.6	H	Et	Cl	H	CF ₃	S	CF	
2.7	H	OMe	F	H	OCF ₃	O	N	
2.8	H	OMe	F	H	Cl	S	N	
2.9	H	OEt	Cl	H	CF ₃	O	CH	
2.10	H	OEt	F	H	OCF ₃	S	CCl	
2.11	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	S	CMe	
2.12	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	O	N	
2.13	Et	H	H	H	CHF ₂	S	N	
2.14	F	H	H	H	CH ₂ F	S	CH	
2.15	H	CN	H	H	CF ₃	O	CCl	
2.16	H	CN	OMe	H	CF ₃	O	N	
2.17	H	Vinyl	OMe	H	SMe	S	N	
2.18	Me	Vinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	S	CH	
2.19	Me	Ethynyl	H	H	CH ₂ CF ₃	O	CCl	
2.20	Et	Ethynyl	H	H	CHF ₂	O	N	

Tabelle 3: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:

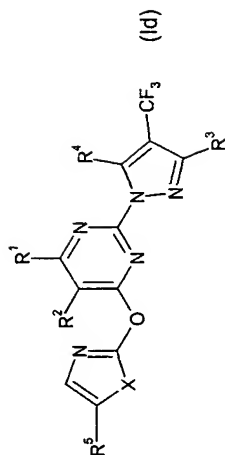


Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Z	Physikal. Daten
3.1	Cl	Me	H	H	CH ₂ CF ₃	O	N	
3.2	Cl	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	O	N	
3.3	F	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	S	CH	
3.4	H	Me	Me	H	CF ₃	O	CCl	
3.5	H	Et	Me	H	SMe	O	CMe	
3.6	H	Et	Cl	H	CF ₃	S	CF	
3.7	H	OMe	F	H	OCF ₃	O	N	
3.8	H	OMe	F	H	Cl	S	N	
3.9	H	OEt	Cl	H	CF ₃	O	CH	
3.10	H	OEt	F	H	OCF ₃	S	CCl	
3.11	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	S	CMe	
3.12	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	O	N	
3.13	Et	H	H	H	CHF ₂	S	N	
3.14	F	H	H	H	CH ₂ F	S	CH	
3.15	H	CN	H	H	CF ₃	O	CCl	
3.16	H	CN	OMe	H	CF ₃	O	N	
3.17	H	Vinyl	OMe	H	SMe	S	N	
3.18	Me	Vinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	S	CH	
3.19	Me	Ethynyl	H	H	CH ₂ CF ₃	O	CCl	
3.20	Et	Ethynyl	H	H	CHF ₂	O	N	

Tabelle 4: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:

A = A9

R⁶ = H

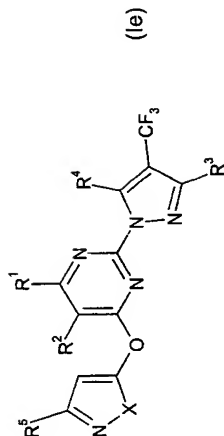


Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Z	Physikal. Daten
4.1	Cl	Me	H	H	CH ₂ CF ₃	O	N	
4.2	Cl	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	O	N	
4.3	F	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	S	CH	
4.4	H	Me	Me	H	CF ₃	O	CCl	
4.5	H	Et	Me	H	SMe	O	OMe	
4.6	H	Et	Cl	H	CF ₃	S	CF	
4.7	H	OMe	F	H	OCF ₃	O	N	
4.8	H	OMe	F	H	Cl	S	N	
4.9	H	OEt	Cl	H	CF ₃	O	CH	
4.10	H	OEt	F	H	OCF ₃	S	CCl	
4.11	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	S	OMe	
4.12	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	O	N	
4.13	Et	H	H	H	CHF ₂	S	N	
4.14	F	H	H	H	CH ₂ F	S	CH	
4.15	H	CN	H	H	CF ₃	O	CCl	
4.16	H	CN	OMe	H	CF ₃	O	N	
4.17	H	Vinyl	OMe	H	SMe	S	N	
4.18	Me	Vinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	S	CH	
4.19	Me	Ethynyl	H	H	CH ₂ CF ₃	O	CCl	
4.20	Et	Ethynyl	H	H	CHF ₂	O	N	

Tabelle 5: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:

A = A10

R⁶ = H

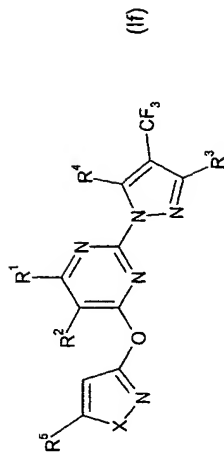


Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Z	Physikal. Daten
5.1	Cl	Me	H	H	CH ₂ CF ₃	O	N	
5.2	Cl	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	O	N	
5.3	F	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	S	CH	
5.4	H	Me	Me	H	CF ₃	O	CCl	
5.5	H	Et	Me	H	SMe	O	OMe	
5.6	H	Et	Cl	H	CF ₃	S	CF	
5.7	H	OMe	F	H	OCF ₃	O	N	
5.8	H	OMe	F	H	Cl	S	N	
5.9	H	OEt	Cl	H	CF ₃	O	CH	
5.10	H	OEt	F	H	OCF ₃	S	CCl	
5.11	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	S	OMe	
5.12	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	O	N	
5.13	Et	H	H	H	CHF ₂	S	N	
5.14	F	H	H	H	CH ₂ F	S	CH	
5.15	H	CN	H	H	CF ₃	O	CCl	
5.16	H	CN	OMe	H	CF ₃	O	N	
5.17	H	Vinyl	OMe	H	SMe	S	N	
5.18	Me	Vinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	S	CH	
5.19	Me	Ethynyl	H	H	CH ₂ CF ₃	O	CCl	
5.20	Et	Ethynyl	H	H	CHF ₂	O	N	

Tabelle 6: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:

A = A11

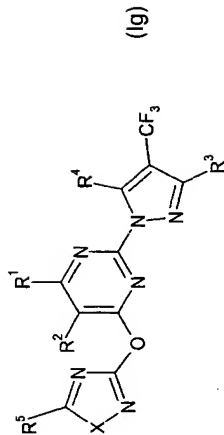
R⁶ = H



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Z	Physikal. Daten
6.1	Cl	Me	H	H	CH ₂ CF ₃	O	N	
6.2	Cl	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	O	N	
6.3	F	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	S	CH	
6.4	H	Me	Me	H	CF ₃	O	CCl	
6.5	H	Et	Me	H	SMe	O	CMe	
6.6	H	Et	Cl	H	CF ₃	S	CF	
6.7	H	OMe	F	H	OCF ₃	O	N	
6.8	H	OMe	F	H	Cl	S	N	
6.9	H	OEt	Cl	H	CF ₃	O	CH	
6.10	H	OEt	F	H	OCF ₃	S	CCl	
6.11	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	S	CMe	
6.12	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	O	N	
6.13	Et	H	H	H	CHF ₂	S	N	
6.14	F	H	H	H	CH ₂ F	S	CH	
6.15	H	CN	H	H	CF ₃	O	CCl	
6.16	H	CN	OMe	H	CF ₃	O	N	
6.17	H	Vinyl	OMe	H	SMe	S	N	
6.18	Me	Vinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	S	CH	
6.19	Me	Ethynyl	H	H	CH ₂ CF ₃	O	CCl	
6.20	Et	Ethynyl	H	H	CHF ₂	O	N	

Tabelle 7: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:

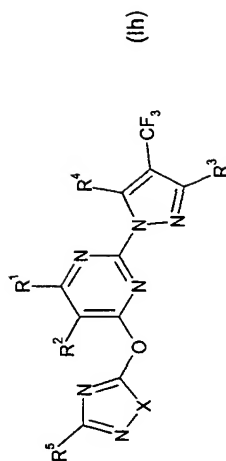
A = A12



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Z	Physikal. Daten
7.1	Cl	Me	H	H	CH ₂ CF ₃	O	N	
7.2	Cl	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	O	N	
7.3	F	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	S	CH	
7.4	H	Me	Me	H	CF ₃	O	CCl	
7.5	H	Et	Me	H	SMe	O	CMe	
7.7	H	Et	Cl	H	CF ₃	S	CF	
7.7	H	OMe	F	H	OCF ₃	O	N	
7.8	H	OMe	F	H	Cl	S	N	
7.9	H	OEt	Cl	H	CF ₃	O	CH	
7.10	H	OEt	F	H	OCF ₃	S	CCl	
7.11	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	S	CMe	
7.12	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	O	N	
7.13	Et	H	H	H	CHF ₂	S	N	
7.14	F	H	H	H	CH ₂ F	S	CH	
7.15	H	CN	H	H	CF ₃	O	CCl	
7.17	H	CN	OMe	H	CF ₃	O	N	
7.17	H	Vinyl	OMe	H	SMe	S	N	
7.18	Me	Vinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	S	CH	
7.19	Me	Ethynyl	H	H	CH ₂ CF ₃	O	CCl	
7.20	Et	Ethynyl	H	H	CHF ₂	O	N	

Tabelle 8: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:

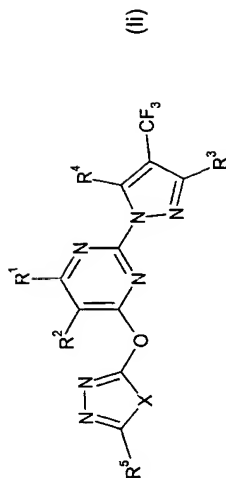
A = A13



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Z	Physikal. Daten
8.1	Cl	Me	H	H	CH ₂ CF ₃	O	N	
8.2	Cl	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	O	N	
8.3	F	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	S	CH	
8.4	H	Me	Me	H	CF ₃	O	CCl	
8.5	H	Et	Me	H	SMe	O	CMe	
8.6	H	Et	Cl	H	CF ₃	S	CF	
8.7	H	OMe	F	H	OCF ₃	O	N	
8.8	H	OMe	F	H	Cl	S	N	
8.9	H	OEt	Cl	H	CF ₃	O	CH	
8.10	H	OEt	F	H	OCF ₃	S	CCl	
8.11	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	S	CMe	
8.12	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	O	N	
8.13	Et	H	H	H	CHF ₂	S	N	
8.14	F	H	H	H	CH ₂ F	S	CH	
8.15	H	CN	H	H	CF ₃	O	CCl	
8.16	H	CN	OMe	H	CF ₃	O	N	
8.17	H	Vinyl	OMe	H	SMe	S	N	
8.18	Me	Vinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	S	CH	
8.19	Me	Ethynyl	H	H	CH ₂ CF ₃	O	CCl	
8.20	Et	Ethynyl	H	H	CHF ₂	O	N	

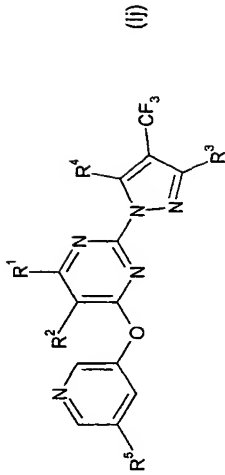
Tabelle 9: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:

A = A14



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Z	Physikal. Daten
9.1	Cl	Me	H	H	CH ₂ CF ₃	O	N	
9.2	Cl	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	O	N	
9.3	F	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	S	CH	
9.4	H	Me	Me	H	CF ₃	O	CCl	
9.5	H	Et	Me	H	SMe	O	CMe	
9.6	H	Et	Cl	H	CF ₃	S	CF	
9.7	H	OMe	F	H	OCF ₃	O	N	
9.8	H	OMe	F	H	Cl	S	N	
9.9	H	OEt	Cl	H	CF ₃	O	CH	
9.10	H	OEt	F	H	OCF ₃	S	CCl	
9.11	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	S	CMe	
9.12	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	O	N	
9.13	Et	H	H	H	CHF ₂	S	N	
9.14	F	H	H	H	CH ₂ F	S	CH	
9.15	H	CN	H	H	CF ₃	O	CCl	
9.16	H	CN	OMe	H	CF ₃	O	N	
9.17	H	Vinyl	OMe	H	SMe	S	N	
9.18	Me	Vinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	S	CH	
9.19	Me	Ethynyl	H	H	CH ₂ CF ₃	O	CCl	
9.20	Et	Ethynyl	H	H	CHF ₂	O	N	

Tabelle 10: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten und Symbole folgende Bedeutungen haben:



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Z	Physikal. Daten
10.1	Cl	Me	H	H	CH ₂ CF ₃	O	N	
10.2	Cl	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	O	N	
10.3	F	Me	H	Me	CH ₂ CF ₃	S	CH	
10.4	H	Me	Me	H	CF ₃	O	CCl	
10.5	H	Et	Me	H	SMc	O	CMe	
10.6	H	Et	Cl	H	CF ₃	S	CF	
10.7	H	OMe	F	H	OCF ₃	O	N	
10.8	H	OMe	F	H	Cl	S	N	
10.9	H	OEt	Cl	H	CF ₃	O	CH	
10.10	H	OEt	F	H	OCF ₃	S	CCl	
10.11	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	S	CMe	
10.12	Me	CHO	H	OMe	CHF ₂	O	N	
10.13	Et	H	H	H	CHF ₂	S	N	
10.14	F	H	H	H	CH ₂ F	S	CH	
10.15	H	CN	H	H	CF ₃	O	CCl	
10.16	H	CN	OMe	H	CF ₃	O	N	
10.17	H	Vinyl	OMe	H	SMc	S	N	
10.18	Me	Vinyl	H	H	CH ₂ CF ₃	S	CH	
10.19	Me	Ethynyl	H	H	CH ₂ CF ₃	O	CCl	
10.20	Et	Ethynyl	H	H	CHF ₂	O	N	

B. Formulierungsbeispiele

1. Stäubemittel

Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-% Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) und 90 Gew.-% Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

2. Dispergierbares Pulver

Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-% Teil oleoymethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiemittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

3. Dispersionskonzentrat

Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 6 Gew.-% Teile Alkylphenolpolyglykoether (@Triton X 207), 3 Gew.-% Teile Isotridecanolpolyglykoether (8 EO) und 71 Gew.-% Teile paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

4. Emulgierbares Konzentrat

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-% Teilen einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 75 Gew.-% Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-% Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

5. Wasserdispersierbares Granulat

Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man 75 Gew.-% Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), 10 " ligninsulfonsaures Calcium, 5 " Natriumlaurylsulfat,

3 " Polyvinylalkohol und

7 " Kaolin

mischt, auf einer Stößmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

5

Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man 25 Gew.-Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I),

5 " 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,

2 " oleoylmethylaurinsäures Natrium,

10 1 " Polyvinylalkohol,

17 " Calciumcarbonat und

50 " Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühtrichter mittels einer Einstoßdüse zerstäubt und trocknet.

15

C. Biologische Beispiele

1. Herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen sowie Kulturpflanzenverträglichkeit im Voraufbau

20 Samen von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen sowie von Kulturpflanzen werden in Papptöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern oder Emulsionskonzentrationen formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen werden dann als wäßrige Suspension bzw.

Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert. Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. Auflaufschäden erfolgt nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 3 bis 4 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Dabei zeigt beispielsweise die erfindungsgemäße Verbindung des Beispiels Nr. 1.22 bei einer Dosierung von 20 g Aktivsubstanz pro Hektar eine mindestens 80 %ige Wirkung gegen *Amaranthus retroflexus*, *Avena fatua*,

30

Agropyron repens, *Alopecurus myosuroides*, *Digitaria sanguinalis*, *Galium aparine*, *Lolium multiflorum*, *Setaria viridis*, *Sorghum halepense* und *Veronica persica*. Bei gleicher Dosierung verursacht diese erfindungsgemäße Verbindung keine Schädigung an den Kulturpflanzen *Oryza sativa* (Reis) und *Zea mays* (Mais).

5

2. Herbizide Wirkung gegen Schadpflanzen sowie Kulturpflanzenverträglichkeit im Nachaufbau

Samen von mono- und dikotylen Schadpflanzen sowie von Kulturpflanzen werden in Papptöpfen in sandigem Leimboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Zwei bis drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt. Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen werden mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach 3 bis 4 Wochen Standzeit der

15

Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Verbindungen bonitiert. Dabei zeigt beispielsweise bei einer

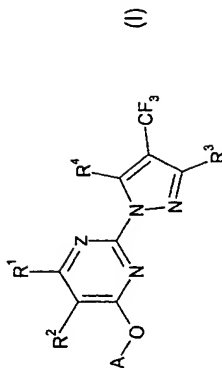
Dosierung von 80 g Aktivsubstanz pro Hektar die Verbindung des Beispiels Nr. 1.22 eine mindestens 90 %ige Wirkung gegen *Chenopodium album*, *Digitaria sanguinalis*,

20 *Matricaria inodora*, *Pharbitis purpurea* und *Veronica persica*. Bei gleicher

Dosierung verursacht diese erfindungsgemäße Verbindung keine Schädigung an der Kulturpflanze *Oryza sativa* (Reis) und eine Schädigung von 20% an *Triticum aestivum* (Weizen).

Patentansprüche:

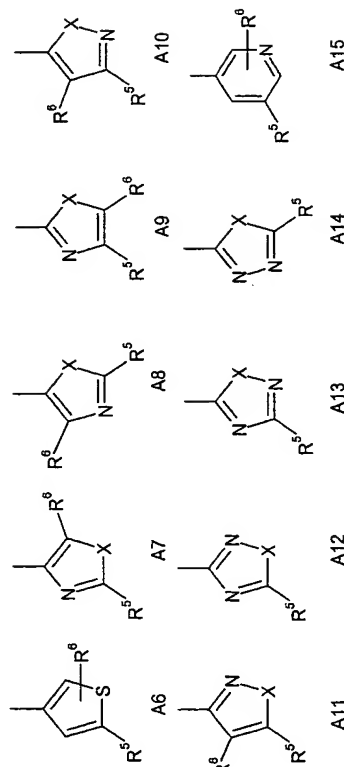
1. Verbindungen der Formel (I), deren N-Oxide und deren Salze,



5. worin die Reste und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Z bedeutet N oder CR⁸;

A bedeutet einen Rest aus der Gruppe A6 bis A15:



R¹ und R² bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Isocyanato, OH, COOR¹⁰, COR¹⁰, CH₂OH, CH₂SH, CH₂NH₂, NO₂, (C₁-C₄)-Alkyl, Halogen-(C₁-C₄)-alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₃-C₄)-Alkenyloxy, (C₃-C₄)-Alkinyloxy, (C₁-C₂)-Alkylthio-(C₁-C₂)-alkyl, S(O)_nR⁹, (C₁-C₂)-Alkylsulfonyl-(C₁-C₂)-alkyl, NH₂, (C₁-C₄)-Alkyl-NH, (C₁-C₃)-Alkyl-CO-NH, (C₁-C₄)-Alkyl-SO₂NH oder Di-(C₁-C₄)-Alkylamino;

R³ und R⁴ bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C₁-C₄)-Alkyl, Halogen-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy;

R⁵ bedeutet Halogen, Cyano, (C₁-C₄)-Alkyl, Halogen-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy, Halogen-(C₁-C₄)-alkylthio, (C₃-C₅)-Cycloalkyl, Halogen-(C₃-C₅)-Cycloalkyl, SF₅, S(O)_nR⁹, (C₂-C₄)-Alkenyl oder (C₂-C₄)-Alkyl;

R⁶ bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C₁-C₄)-Alkyl, Halogen-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy oder S(O)_nR⁹;

R⁷ bedeutet Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl;

R⁸ bedeutet Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Amino, (C₁-C₄)-Alkylamino, (C₁-C₃)-Alkylcarbonylamino, (C₁-C₄)-Alkylsulfonylamino, Di-(C₁-C₄)-Alkylamino oder S(O)_nR⁹;

R⁹ bedeutet Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder Halogen-(C₁-C₄)-alkyl;

R¹⁰ bedeutet Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl;

X bedeutet Sauerstoff oder Schwefel;

n bedeutet 0, 1 oder 2.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl bedeuten.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin

R¹ Wasserstoff, Halogen, Methoxy, Methyl oder Ethyl, und

R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyano, Ethinyl, Vinyl oder Formyl bedeuten.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

5 5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin R^8 für Wasserstoff, Halogen oder (C_1-C_4) -Alkyl steht.

6. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin

R^5 Halogen, Cyano, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy oder

10 Halogen- (C_1-C_4) -alkylthio bedeutet.

7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin R^6 Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

15 8. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen herbizid wirksamen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Herbizide Mittel nach Anspruch 8 in Mischung mit Formulierungshilfsmitteln.

20 10. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines herbiziden Mittels nach Anspruch 8 oder 9 auf die Pflanzen oder auf den Ort des unerwünschten Pflanzenwachstums appliziert.

25

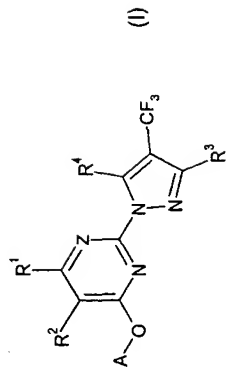
11. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder von herbiziden Mitteln nach Anspruch 8 oder 9 zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen.

30 12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen in Kulturen von Nutzpflanzen eingesetzt werden.

~13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Nutzpflanzen transgene Nutzpflanzen sind.

Zusammenfassung:

Es werden 4-Trifluormethylpyrazolyl substituierte Pyridine und Pyrimidine der Formel (I) und ihre Verwendung als Herbizide beschrieben.



In dieser allgemeinen Formel (I) stehen R¹, R², R³ und R⁴ für verschiedene Reste, A für einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest, und Z bedeutet ein Stickstoff- oder Kohlenstoffatom.